

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/04043 #2
10/509491
28.03.03
29 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 3月29日

REC'D 23 MAY 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-096453

[ST.10/C]:

[JP2002-096453]

出願人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

WIPO PCT

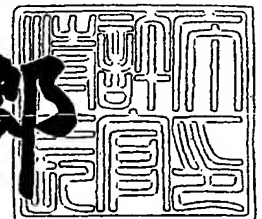
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033430

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033740042

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 長谷川 真也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 大西 宏

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビスマス系ガラス組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物換算で、 SiO_2 を0.5～14重量%、 B_2O_3 を3～15重量%、 ZnO を4～22重量%、 Bi_2O_3 を55～90重量%、 Al_2O_3 を0～4重量%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O から選ばれる少なくとも一種を0～5重量%、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる少なくとも一種を0～12重量%、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 から選ばれる少なくとも一種を0.1～10重量%含む組成を有することを特徴とするビスマス系ガラス組成物。

【請求項2】 酸化物換算で、 SiO_2 を0.5～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を4～19重量%、 Bi_2O_3 を55～85重量%、 Al_2O_3 を0.1～4重量%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O から選ばれる少なくとも一種を0～4重量%（ただし、 Li_2O を0～2重量%、 Na_2O を0～3重量%、 K_2O を0～4重量%）、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる少なくとも一種を0～10重量%（ただし、 MgO を0～5重量%、 CaO を0～6重量%、 SrO を0～8重量%、 BaO を0～10重量%）、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 から選ばれる少なくとも一種を0.1～10重量%含む組成を有することを特徴とするビスマス系ガラス組成物。

【請求項3】 酸化物換算で、 ZnO と B_2O_3 の重量比（ $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ ）を0.8～2.8とすることを特徴とする請求項1または2に記載のビスマス系ガラス組成物。

【請求項4】 酸化物換算で、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ）を0.5以下とすることを特徴とする請求項1または2に記載のビスマス系ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミック、ガラスおよび金属などの材料の接着用材料、封着用材料、被覆用材料またはペースト材料などに使用される低軟化点のガラス組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子機器に使用される各種部品において、セラミック、ガラスまたは金属などからなる各種の構成材料を接着、封着または被覆する材料として、種々のガラス材料が使用されている。それらは、バルク、粉末、ファイバー、薄膜などの種々の形状で、ガラス単独からなる材料、またはガラス材料と他の材料とからなる複合材料として使用されている。また、ガラス材料の粉末を、用途に応じて種々の機能を持たせるために他の材料や適当なフィラーなどと混合し、ビヒクルを用いて分散させて得られるペースト状の材料もCRT、液晶ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネルなど様々な用途に用いられている。

【 0 0 0 3 】

近年、電子機器および各種部品の高性能化と信頼性に対する要求が高まるにつれ、上記の目的で使用されるガラス材料に対する要求もさらに厳格なものとなってきている。

【 0 0 0 4 】

これらのガラス材料は使用時に適当な熱処理を施す必要があるが、ガラス材料以外の材料、ガラス材料を含む部品、およびガラス材料を含む機器などが熱によって劣化しないように、必要な熱処理の温度ができるだけ低いことが求められる。このような要求に対応したガラス材料として、いわゆる低軟化点ガラスが使用されている。

【 0 0 0 5 】

一方、一般に、ガラス材料は、その軟化点が低いほど熱膨張係数が大きくなるという傾向にある。ガラス材料とそのガラス材料が固着した材料との熱膨張係数が異なる場合には、加熱および冷却によって、両者に歪みが生じる。その歪みに

よる破壊およびクラックなどの発生を避けるためには、各種材料に適合した熱膨張係数を有するガラス材料が求められる。したがって、種々の用途に対応するためには、低軟化点でありながら、熱膨張係数の小さいガラス材料が必要となる場合がある。

【0006】

具体的な例としては、磁気記録媒体に対する磁気情報の記録・再生を行なう磁気ヘッドに使用されるガラス材料が挙げられる。近年の高密度磁気記録用の磁気ヘッドにおいては、フェライトからなる磁気コア半体の磁気ギャップ対向面上に飽和磁束密度の高い金属強磁性膜が形成されている。そして、この磁気ギャップ対向面が磁気ギャップ材を介して突き合わされ、ガラス材料により固定されている。このようなガラス材料は一般に封着ガラスと呼ばれ、磁気ヘッドの特性をも左右する重要な構成材料である。このようなガラス材料としては、作業点（ガラスの粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ になる温度）が 500°C 程度であり、かつ熱膨張係数が $75 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが望ましい。これらの特性を満足させるためのガラス材料としては、 $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ 系のものが用いられてきている（例えば、特開平8-180310号公報）。

【0007】

以上のように、ガラス材料には、それぞれの用途に応じて適切な温度特性と熱膨張係数を有することが求められている。近年の電子機器および各種部品で使用されるガラス材料には、作業点が $450 \sim 650^\circ\text{C}$ であり、かつ熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが求められている。ここで、作業点とは、ガラス材料の粘度が $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ になる温度を示す。また、軟化点とは、JIS試験方法R3103-1による測定で求められる温度であって、ガラス材料の粘度が $10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度とされている。ガラス材料の粘性挙動が特殊な場合を除き、ガラス材料の軟化点が低いと、その作業点も低い傾向にある。

【0008】

そして、従来から、低軟化点ガラスとしては $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ 系および $\text{B}_2\text{O}_3\text{--PbO--ZnO}$ 系などの鉛ガラスが使用されており、低軟化点を実現

するためには鉛を含有することが必要不可欠となっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、近年のさらなる高性能および高信頼性の電子機器用各種部品に使用する目的において、従来使用されてきた鉛ガラスをはじめとする低軟化点ガラスは、特に耐水性において十分なものではなかった。

【0010】

そこで本発明は、かかる従来の問題点を解消するべく、鉛を含有しないにもかかわらず低い作業点と適切な熱膨張係数および機械的強度とを有し、耐水性に優れたガラス組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記の問題点を解決するために、本発明は、酸化物換算で、 SiO_2 を0.5～14重量%、 B_2O_3 を3～15重量%、 ZnO を4～22重量%、 Bi_2O_3 を55～90重量%、 Al_2O_3 を0～4重量%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O から選ばれる少なくとも一種を0～5重量%、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる少なくとも一種を0～12重量%、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 から選ばれる少なくとも一種を0.1～10重量%含む組成を有することを特徴とするビスマス系ガラス組成物を提供する。

【0012】

また、本発明は、酸化物換算で、 SiO_2 を0.5～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を4～19重量%、 Bi_2O_3 を55～85重量%、 Al_2O_3 を0.1～4重量%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O から選ばれる少なくとも一種を0～4重量%（ただし、 Li_2O を0～2重量%、 Na_2O を0～3重量%、 K_2O を0～4重量%）、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる少なくとも一種を0～10重量%（ただし、 MgO を0～5重量%、 CaO を0～6重量%、 SrO を0～8重量%、 BaO を0～10重量%）、 Sc_2O_3 、 Y_2

O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 から選ばれる少なくとも一種を0.1～10重量%含む組成を有することを特徴とするビスマス系ガラス組成物を提供する。

【0013】

さらにより好ましくは、上記それぞれの組成において、 ZnO と B_2O_3 の重量比($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$)を0.8～2.8とすることを特徴とするビスマス系ガラス組成物を提供する。

【0014】

また、より好ましくは、上記それぞれの組成において、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)を0.5以下とすることを特徴とするビスマス系ガラス組成物を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】

鉛を含有しない低軟化点ガラス材料を得るためには、鉛酸化物に代わって軟化点および作業点を低下させる働きを有する成分を使用する必要がある。本発明は、主としてビスマス酸化物を含有し、作業点が450～650℃であり、熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、鉛ガラスと同等の機械的強度を有し、かつ耐水性に優れたビスマス系ガラス組成物を提供する。

【0016】

前記ビスマス系ガラス組成物の組成については、酸化物として換算した場合に、 SiO_2 を0.5～14重量%、 B_2O_3 を3～15重量%、 ZnO を4～22重量%、 Bi_2O_3 を55～90重量%、 Al_2O_3 を0～4重量%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O から選ばれる少なくとも一種を0～5重量%、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる少なくとも一種を0～12重量%、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 から選ばれる少なくとも一種を0.1～10重量%含む組成を有することを特徴とする。

【0017】

また、 SiO_2 を0.5～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を4～19重量%、 Bi_2O_3 を55～85重量%、 Al_2O_3 を0.1～4重量%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O から選ばれる少なくとも一種を0～4重量%（ただし、 Li_2O を0～2重量%、 Na_2O を0～3重量%、 K_2O を0～4重量%）、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる少なくとも一種を0～10重量%（ただし、 MgO を0～5重量%、 CaO を0～6重量%、 SrO を0～8重量%、 BaO を0～10重量%）、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 から選ばれる少なくとも一種を0.1～10重量%含む組成を有することを特徴とする。

【0018】

さらに好ましくは、上記それぞれの組成において、 ZnO と B_2O_3 の重量比（ $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ ）を0.8～2.8とすることを特徴とする。

【0019】

また、さらに好ましくは、上記それぞれの組成において、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ）を0.5以下とすることを特徴とする。

【0020】

それぞれの成分の含有量の範囲を上記のように限定した理由は実施例において詳細に説明する。

【0021】

以上の他の成分については、本発明の効果を損なわない範囲で、ある種の改質のために添加させることができる。

【0022】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

【実施例】

本発明のガラス組成物の実施例および比較例として、（表1）～（表13）に

示す組成のガラス組成物を作製した。

【 0 0 2 4 】

所定の原料を調合および混合した後、得られた混合物を白金るつぽに入れ、電気炉にて $900 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ で 1 時間溶融させた。次いで、得られた溶融ガラスをローラーで急冷することによってガラス組成物を作製した。得られたガラス組成物の組成、ガラスの安定性、作業点、熱膨張係数、強度および耐水性を（表 1）～（表 1 3）に示した。

【 0 0 2 5 】

ここで、ガラスの安定性、作業点、熱膨張係数、強度および耐水性は以下のようにして評価した。

【 0 0 2 6 】

ガラスの安定性は、作製時に失透せず、作業点での熱処理において結晶が析出しなかったものを○、作製時には失透しなかったものの、作業点での熱処理において結晶が析出したものを△、作製時に失透し、ガラスが得られなかったものを×で示した。

【 0 0 2 7 】

作業点は、溶融したガラスの粘度を測定し、粘度が $10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度より求めた。

【 0 0 2 8 】

熱膨張係数は、直径 4 mm、長さ 2 0 mm のガラスロッドを $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温したときの線膨張率を測定し、 $30 \sim 300^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張係数を算出した。

【 0 0 2 9 】

機械的強度は、三点曲げ法により測定した。直径 1 mm、長さ 3 0 mm のガラスロッドの中央部を 2 0 mm の間隔で水平に二点支持し、支持二点間の中央に上部からロードセルにより $1 \text{mm}/\text{min}$ の速度で荷重を印加し、ガラスロッドが破断した荷重より強度を算出した。

【 0 0 3 0 】

耐水性は、一辺が 1 0 mm の立方体のガラス試料を沸騰したイオン交換水中に

1 時間浸漬し、単位面積あたりの重量減少の値で示した。各種部品などに供するためには、この値が 1.0 mg/cm^2 以下であることが望ましい。

【0031】

(表1) に本発明における SiO_2 の含有量を検討するために作製したガラス組成物の実施例1～4 および比較例1～2を示した。

【0032】

【表1】

No.		比較例	実施例				比較例
		1	1	2	3	4	2
組成 (wt%)	SiO_2	0.3	0.5	3.2	12.0	14.0	15.0
	B_2O_3	5.1	5.1	6.6	8.5	6.5	5.5
	ZnO	5.5	5.5	12.4	14.5	14.5	14.5
	Bi_2O_3	87.6	87.6	75.6	63.2	63.2	63.2
	Al_2O_3	0.1		1.0	0.1	0.1	0.1
	Li_2O						
	Na_2O	1.2	1.2	0.6	0.7	0.7	0.7
	K_2O						
	MgO						
	CaO						
	SrO						
	BaO						
	Sc_2O_3						
	Y_2O_3						
	La_2O_3	0.2	0.1	0.6			
	CeO_2				1.0	1.0	1.0
	Pr_2O_3						
	Nd_2O_3						
	Sm_2O_3						
	Eu_2O_3						
	Gd_2O_3						
	Tb_2O_3						
	Dy_2O_3						
	Ho_2O_3						
	Er_2O_3						
	Tm_2O_3						
	Yb_2O_3						
	Lu_2O_3						
安定性		×	○	○	○	△	△
作業点 (°C)		—	455	535	630	650	660
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)		—	130	98	78	81	80
強度 (MPa)		—	116	128	139	144	151
重量減少 (mg/cm^2)		—	0.8	0.5	0.3	0.0	0.0

【0033】

(表1)より明らかに、 SiO_2 の含有量が0.5重量%より少ないとガラス作製時に失透して安定なガラスが得られず、14重量%より多いと作業点が650℃を超えてしまうため、0.5～14重量%であることが好ましい。

【0034】

さらに、 SiO_2 の含有量が多いと、使用時の熱処理においてガラス中に結晶が析出し易くなることから、これを低減するためには0.5～12重量%であることがより好ましい。

【0035】

(表2)に本発明における B_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物の実施例5～8および比較例3～4を示した。

【0036】

【表 2】

		比較例	実施例				比較例
No.		3	5	6	7	8	4
組成 (wt%)	SiO ₂	2.5	2.0	4.3	10.0	5.8	5.8
	B ₂ O ₃	2.5	3.0	7.5	9.0	15.0	16.4
	ZnO	7.0	8.0	12.8	20.3	13.4	13.4
	Bi ₂ O ₃	82.5	82.5	72.4	57.9	63.1	63.1
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0		
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	1.0	1.0				1.0
	K ₂ O				1.0		
	MgO						
	CaO	1.0	1.0		0.5		
	SrO	1.0	1.0				
	BaO						
	Sc ₂ O ₃						
	Y ₂ O ₃					0.2	
	La ₂ O ₃	1.0		1.0	0.3	0.5	
	CeO ₂					0.5	
	Pr ₂ O ₃						
	Nd ₂ O ₃					0.5	0.3
	Sm ₂ O ₃						
	Eu ₂ O ₃						
	Gd ₂ O ₃	0.5	0.5	1.0		0.5	
	Tb ₂ O ₃						
	Dy ₂ O ₃						
	Ho ₂ O ₃						
	Er ₂ O ₃					0.5	
	Tm ₂ O ₃						
	Yb ₂ O ₃						
	Lu ₂ O ₃						
安定性		○	○	○	○	△	×
作業点 (°C)		480	470	560	625	610	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		133	129	89	80	70	—
強度 (MPa)		124	120	127	131	122	—
重量減少 (mg/cm ²)		0.5	0.7	0.5	0.2	0.0	—

【0037】

(表 2) より明らかに、B₂O₃の含有量が3重量%より少ないと熱膨張係数が $130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ より大きくなり、15重量%より多いとガラス作製時に失透して安定なガラスが得られないため、3～15重量%であることが好ましい。

【0038】

さらに、B₂O₃の含有量が多いと、使用時の熱処理においてガラス中に結晶が

析出し易くなることから、これを低減するためには3～9重量%であることがより好ましい。

【0039】

(表3) に本発明におけるZnOの含有量を検討するために作製したガラス組成物の実施例9～12および比較例5～6を示した。

【0040】

【表3】

		比較例	実施例					比較例
No.		5	9	10	11	12	6	
組成 (wt%)	SiO ₂	5.1	5.0	7.6	3.5	9.0	8.0	
	B ₂ O ₃	4.0	5.0	7.8	7.0	8.6	8.5	
	ZnO	3.2	4.0	15.8	19.0	22.0	23.2	
	Bi ₂ O ₃	82.5	80.9	62.3	69.5	57.9	56.5	
	Al ₂ O ₃	1.4	1.5	1.0	0.4	1.0	1.8	
	Li ₂ O							
	Na ₂ O	2.2	2.0	1.0		1.0	1.5	
	K ₂ O			3.0				
	MgO		0.5					
	CaO	1.2	0.5	0.5				
	SrO							
	BaO							
	Sc ₂ O ₃					0.5		
	Y ₂ O ₃							
	La ₂ O ₃	0.4		0.5			0.5	
	CeO ₂			0.5				
	Pr ₂ O ₃		0.1					
	Nd ₂ O ₃		0.1					
	Sm ₂ O ₃		0.1					
	Eu ₂ O ₃		0.1					
	Gd ₂ O ₃		0.1					
	Tb ₂ O ₃		0.1					
	Dy ₂ O ₃				0.1			
	Ho ₂ O ₃				0.1			
	Er ₂ O ₃				0.1			
	Tm ₂ O ₃				0.1			
	Yb ₂ O ₃				0.1			
	Lu ₂ O ₃				0.1			
安定性		○	○	○	○	△	×	
作業点 (°C)		520	525	610	540	615	—	
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		118	116	101	82	80	—	
強度 (MPa)		121	124	132	121	130	—	
重量減少 (mg/cm ²)		1.5	0.5	0.2	0.2	0.1	—	

【 0 0 4 1 】

(表 3) より明らかに、ZnO の含有量が 4 重量% より少ないと、重量減少が 1.0 mg/cm^2 を超えて耐水性が低下し、22 重量% より多いとガラス作製時に失透して安定なガラスが得られないため、4 ～ 22 重量% であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

さらに、ZnO の含有量が多いと、使用時の熱処理においてガラス中に結晶が析出し易くなることから、これを低減するためには 4 ～ 19 重量% であることがより好ましい。

【 0 0 4 3 】

(表 4) に本発明における Bi_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物の実施例 13 ～ 16 および比較例 7 ～ 8 を示した。

【 0 0 4 4 】

【表 4】

		比較例	実施例				比較例
No.		7	13	14	15	16	8
組成 (wt%)	SiO ₂	12.0	11.2	1.7	2.1	0.6	0.5
	B ₂ O ₃	8.6	8.6	7.1	3.7	4.1	3.0
	ZnO	22.0	20.3	12.1	7.9	4.5	4.0
	Bi ₂ O ₃	52.5	55.0	71.0	85.0	90.0	92.0
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	0.8	0.8		0.1
	Li ₂ O	0.5	0.5		0.4		
	Na ₂ O	1.5	1.5	0.3		0.5	0.2
	K ₂ O						
	MgO						
	CaO	1.0	1.0				
	SrO						
	BaO						
	Sc ₂ O ₃			1.0			
	Y ₂ O ₃			1.0			
	La ₂ O ₃	0.9	0.9	1.0			
	CeO ₂			1.0			0.2
	Pr ₂ O ₃						
	Nd ₂ O ₃			1.0			
	Sm ₂ O ₃						
	Eu ₂ O ₃						
	Gd ₂ O ₃			1.0		0.3	
	Tb ₂ O ₃						
	Dy ₂ O ₃						
	Ho ₂ O ₃						
	Er ₂ O ₃			1.0	0.1		
	Tm ₂ O ₃						
	Yb ₂ O ₃						
	Lu ₂ O ₃						
安定性		○	○	○	○	△	×
作業点 (°C)		660	640	525	465	450	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		80	85	101	110	130	—
強度 (MPa)		140	135	122	115	110	—
重量減少 (mg/cm ²)		0.0	0.2	0.3	0.5	0.8	—

【0045】

(表4) より明らかに、Bi₂O₃の含有量が55重量%より少ないと作業点が650℃を超え、90重量%より多いとガラス作製時に失透して安定なガラスが得られないため、55～90重量%であることが好ましい。

【0046】

さらに、Bi₂O₃の含有量が多いと、使用時の熱処理においてガラス中に結晶

が析出し易くなることから、これを低減するためには55～85重量%であることがより好ましい。

【0047】

(表5) に本発明における Al_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物の実施例17～20および比較例9を示した。

【0048】

【表5】

		実施例				比較例
No.		17	18	19	20	9
組成 (wt%)	SiO_2	2.0	12.0	4.7	9.0	10.0
	B_2O_3	4.5	7.0	5.5	9.6	9.0
	ZnO	11.5	14.5	12.9	18.3	18.1
	Bi_2O_3	80.5	64.2	73.0	58.2	57.7
	Al_2O_3		0.1	2.0	4.0	5.0
	Li_2O					
	Na_2O	1.0	0.7	1.2	0.8	
	K_2O					
	MgO					
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	Sc_2O_3					
	Y_2O_3			0.7		
	La_2O_3	0.5	0.5			
	CeO_2		1.0			
	Pr_2O_3					
	Nd_2O_3				0.1	
	Sm_2O_3					
	Eu_2O_3					
	Gd_2O_3					0.2
	Tb_2O_3					
	Dy_2O_3					
	Ho_2O_3					
	Er_2O_3					
	Tm_2O_3					
	Yb_2O_3					
	Lu_2O_3					
安定性		△	○	○	○	○
作業点 (°C)		470	635	545	650	660
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)		122	82	91	77	73
強度 (MPa)		121	138	130	137	139
重量減少 (mg/cm^2)		0.6	0.0	0.2	0.0	0.0

【0049】

Al_2O_3 は必ずしも必須の成分ではないが、ガラス化を促進させ、耐水性を向上させる働きがある。しかし、(表5)より明らかに、4重量%より多いと作業点が650℃を超えるため、0～4重量%であることが好ましい。

【0050】

さらに、使用時の熱処理においてガラス中に析出する結晶を低減するためには、0.1重量%以上含有することがより好ましい。

【0051】

(表6)に本発明における Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量を検討するために作製したガラス組成物の実施例21～31および比較例10～13を示した。

【0052】

【表 6】

No.	組成 (wt%)	実施例										比較例									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	10	11	12	13					
	SiO ₂	1.2	1.2	1.2	4.0	4.0	4.0	1.2	1.2	1.2	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0					
	B ₂ O ₃	6.7	6.7	6.7	9.0	9.0	9.0	6.7	6.7	6.7	9.0	9.0	6.5	6.5	6.5	6.5					
	ZnO	7.8	7.8	7.8	13.6	13.6	13.6	7.8	7.8	7.8	13.6	13.6	7.5	7.5	7.5	7.5					
	Bi ₂ O ₃	80.3	80.3	79.3	67.4	67.4	67.4	80.3	79.3	78.3	67.4	67.4	77.3	77.3	77.3	77.3					
	Al ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2					
	Li ₂ O	1.0	1.0	1.0	2.0			3.0			2.0		2.0	7.0							
	Na ₂ O	1.0	2.0	1.0	1.0	3.0			4.0		3.0	1.0	2.0		7.0						
	K ₂ O	1.0		2.0	1.0	1.0	4.0			5.0		4.0	3.0			7.0					
	MgO																				
	CaO																				
	SiO																				
	BaO																				
	Sc ₂ O ₃																				
	Y ₂ O ₃																				
	La ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5					
	CeO ₂																				
	Pr ₂ O ₃																				
	Nd ₂ O ₃																				
	Sm ₂ O ₃																				
	Eu ₂ O ₃																				
	Gd ₂ O ₃																				
	Tb ₂ O ₃																				
	Dy ₂ O ₃																				
	Ho ₂ O ₃																				
	Er ₂ O ₃																				
	Tm ₂ O ₃																				
	Yb ₂ O ₃																				
	Lu ₂ O ₃																				
安定性		○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△					
作業点 (°C)		475	475	470	585	585	580	470	465	455	570	565	450	450	450	440					
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		125	124	127	109	108	112	125	127	130	111	114	134	135	137	140					
強度 (MPa)		121	120	122	128	127	126	118	119	119	126	124	113	114	111	114					
重量減少 (mg/cm ²)		0.6	0.5	0.7	0.3	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.4	0.6	1.2	1.5	1.8	1.9					

【 0 0 5 3 】

Li_2O 、 Na_2O および K_2O は必ずしも必須の成分ではないが、これらのうちの一種以上を含有することにより作業点を低下させることができる。しかし、表6より明らかに、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の合計量が5重量%を超えると熱膨張係数が大きくなり、耐水性も低下するため、0～5重量%であることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

さらに、これらの含有量が多いと、使用時の熱処理においてガラス中に結晶が析出し易くなることから、これを低減するためには Li_2O は0～2重量%、 Na_2O は0～3重量%、 K_2O は0～4重量%であり、さらに、これらの合計量は0～4重量%であることがより好ましい。

【 0 0 5 5 】

(表7)に本発明における MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含有量を検討するために作製したガラス組成物の実施例32～45および比較例14～18を示した。

【 0 0 5 6 】

【表7】

No.	組成 (wt%)	実施例															比較例			
		32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	14	15	16	17	18
	SiO ₂	2.9	2.6	2.6	2.6	2.6	4.0	2.6	2.6	2.6	2.6	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	B ₂ O ₃	3.7	6.3	6.3	6.3	6.3	9.0	7.3	7.3	6.3	6.3	6.0	6.0	5.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	ZnO	5.7	8.0	8.0	8.0	8.0	8.5	9.0	9.0	8.0	8.0	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	Bi ₂ O ₃	80.5	73.9	70.9	70.9	70.9	71.5	72.9	71.9	71.9	68.9	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5
	Al ₂ O ₃	...	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Li ₂ O																			
	Na ₂ O	...	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2									
	K ₂ O																			
	MgO	1.0	5.0	2.0			1.0	6.0				5.0	1.0			3.0	14.0			
	CaO	1.0	1.0	6.0			2.0		7.0			3.0	6.0	1.0	1.0	3.0		14.0		
	SnO	1.0	2.0	2.0	8.0		3.0			0.0			2.0	8.0	1.0	4.0			14.0	
	Bi ₂ O ₃	1.0	2.0		2.0	10.0	4.0				12.0	4.0	3.0	3.0	10.0	4.0				14.0
	Se ₂ O ₃																			
	Y ₂ O ₃																			
	La ₂ O ₃	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	CeO ₂	0.5					0.5													
	Pr ₂ O ₃																			
	Nd ₂ O ₃																			
	Sm ₂ O ₃																			
	Eu ₂ O ₃																			
	Gd ₂ O ₃																			
	Tb ₂ O ₃																			
	Dy ₂ O ₃																			
	Ho ₂ O ₃																			
	Er ₂ O ₃																			
	Tm ₂ O ₃																			
	Yb ₂ O ₃																			
	Lu ₂ O ₃																			
安定性		O	O	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	×	×	×
作業者 (°C)		485	530	530	525	525	520	520	525	520	535	525	520	520	520	-	-	-	-	-
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		124	103	103	105	106	102	105	103	103	102	100	102	102	104	-	-	-	-	-
強度 (MPa)		120	122	122	120	119	128	124	123	122	125	122	122	121	123	-	-	-	-	-
重量減少 (mg/cm ²)		0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-	-

【0057】

MgO、CaO、SrOおよびBaOは必ずしも必須の成分ではないが、これらのうちの一種以上を含有することにより安定なガラスが得られる。しかし、表7より明らかに、MgO、CaO、SrOおよびBaOの合計量が12重量%を超えるとガラス作製時に失透するので、0～12重量%であることが好ましい。

【0058】

さらに、これらの含有量が多いと、使用時の熱処理においてガラス中に結晶が析出し易くなることから、これを低減するためにはMgOは0～5重量%、CaOは0～6重量%、SrOは0～8重量%、BaOは0～10重量%であり、さらに、これらの合計量は0～10重量%であることがより好ましい。


【0059】

(表8)～(表10)に本発明における Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物の実施例46～77および比較例19～35を示した。

【0060】

【表 8】

No.	組成 (wt%)	比較例										実施例									
		19	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61			
	SiO ₂	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8			
	B ₂ O ₃	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6			
	ZnO	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9			
	Bi ₂ O ₃	73.7	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6			
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
	Li ₂ O																				
	Na ₂ O																				
	K ₂ O																				
	MgO																				
	CaO																				
	SrO																				
	BaO																				
	Sc ₂ O ₃		0.1																		
	Y ₂ O ₃			0.1																	
	La ₂ O ₃				0.1																
	CeO ₂					0.1															
	Pr ₂ O ₃						0.1														
	Nd ₂ O ₃							0.1													
	Sm ₂ O ₃								0.1												
	Eu ₂ O ₃									0.1											
	Gd ₂ O ₃										0.1										
	Tb ₂ O ₃											0.1									
	Dy ₂ O ₃												0.1								
	Ho ₂ O ₃													0.1							
	Er ₂ O ₃														0.1						
	Tm ₂ O ₃															0.1					
	Yb ₂ O ₃																0.1				
	Lu ₂ O ₃																	0.1			
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
作業者 (°C)		570	570	570	570	570	570	570	570	570	570	570	570	570	570	570	570	570			
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		88	88	88	87	88	88	88	88	88	88	88	88	88	87	88	88	88			
強度 (MPa)		95	111	112	113	111	110	112	111	111	113	112	110	111	110	112	110	111			
重量減少 (mg/cm ²)		0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2			




特 2 0 0 2 - 0 9 6 4 5 3

【 0 0 6 1 】

【表 9】

No.	組成 (wt%)	実施例																76	77
		62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75				
	SiO ₂	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3			
	B ₂ O ₃	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8			
	ZnO	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6			
	Bi ₂ O ₃	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3			
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
	Li ₂ O																		
	Na ₂ O																		
	K ₂ O																		
	MgO																		
	CaO																		
	SrO																		
	BaO																		
	Sc ₂ O ₃	10.0																	
	Y ₂ O ₃		10.0																
	La ₂ O ₃			10.0															
	CeO ₂				10.0														
	Pr ₂ O ₃					10.0													
	Nd ₂ O ₃						10.0												
	Sm ₂ O ₃							10.0											
	Eu ₂ O ₃								10.0										
	Gd ₂ O ₃									10.0									
	Tb ₂ O ₃										10.0								
	Dy ₂ O ₃											10.0							
	Ho ₂ O ₃												10.0						
	Er ₂ O ₃													10.0					
	Tm ₂ O ₃														10.0				
	Yb ₂ O ₃															10.0			
	Lu ₂ O ₃																		
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
作業点 (°C)		575	575	575	575	575	575	575	575	580	575	580	575	575	580	580			
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		89	89	89	89	88	88	88	88	87	88	88	88	87	88	87			
強度 (MPa)		128	129	128	129	130	128	128	129	130	128	129	127	128	129	127			
重量減少 (mg/cm ²)		0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2			



特 2 0 0 2 - 0 9 6 4 5 3

【 0 0 6 2 】

【表10】

No.	組成 (wt%)	比較例																	
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35		
組成	SiO ₂	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3		
	B ₂ O ₃	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8		
	ZnO	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6		
	Bi ₂ O ₃	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3		
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	Li ₂ O																		
	Na ₂ O																		
	K ₂ O																		
	MgO																		
	CaO																		
	SrO																		
	BaO																		
	Sc ₂ O ₃	12.0																	
	Y ₂ O ₃		12.0																
	La ₂ O ₃			12.0															
	CeO ₂				12.0														
	Pr ₂ O ₃					12.0													
	Nd ₂ O ₃						12.0												
Sm ₂ O ₃							12.0												
Eu ₂ O ₃								12.0											
Gd ₂ O ₃									12.0										
Tb ₂ O ₃										12.0									
Dy ₂ O ₃											12.0								
Ho ₂ O ₃												12.0							
Er ₂ O ₃													12.0						
Tm ₂ O ₃														12.0					
Yb ₂ O ₃															12.0				
Lu ₂ O ₃																12.0			
安定性		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		
作業点 (°C)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
熱膨脹係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
強度 (MPa)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
重量減少 (mg/cm ²)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

【0063】

(表10)より明らかに、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 は機械的強度を向上させる働きがあり、これらの少なくとも一種の含有量が0.1重量%以上であるところの効果が発揮される。しかし、10重量%より多いと、作製時に失透して安定なガラスが得られないため、0.1～10重量%であることが好ましい。

【0064】

(表11)に本発明における ZnO と B_2O_3 の重量比($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$)を検討するために作製したガラス組成物の実施例78～80および比較例36～37を示した。

【0065】

【表 1 1】

		比較例	実施例				比較例
No.		36	78	79	80		37
組成 (wt%)	SiO ₂	4.4	3.1	7.6	3.5		3.5
	B ₂ O ₃	6.0	5.5	7.0	6.0		5.0
	ZnO	4.2	4.4	13.3	16.8		17.0
	Bi ₂ O ₃	80.9	81.5	68.7	72.3		73.1
	Al ₂ O ₃	2.0	0.8	1.1	1.0		1.0
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	2.0	1.2				
	K ₂ O						
	MgO		3.0				
	CaO						
	SrO			0.9			
	BaO						
	Sc ₂ O ₃						
	Y ₂ O ₃						
	La ₂ O ₃	0.5	0.5	1.4			
	CeO ₂				0.4		0.4
	Pr ₂ O ₃						
	Nd ₂ O ₃						
	Sm ₂ O ₃						
	Eu ₂ O ₃						
	Gd ₂ O ₃						
	Tb ₂ O ₃						
	Dy ₂ O ₃						
	Ho ₂ O ₃						
	Er ₂ O ₃						
	Tm ₂ O ₃						
	Yb ₂ O ₃						
	Lu ₂ O ₃						
ZnO/B ₂ O ₃		0.7	0.8	1.9	2.8		3.4
安定性		△	○	○	○		△
作業点 (°C)		520	510	605	545		540
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		113	118	86	85		87
強度 (MPa)		119	114	125	120		116
重量減少 (mg/cm ²)		0.4	0.4	0.1	0.2		0

【0066】

(表 1 1) より明らかに、さらに、使用時の熱処理において結晶が析出し難い安定なガラスを得るためには、ZnOとB₂O₃の重量比 (ZnO/B₂O₃) が 0.8～2.8 であることがより好ましい。

【0067】

(表12) に本発明における Al_2O_3 と SiO_2 の重量比 (Al_2O_3/SiO_2) を検討するために作製したガラス組成物の実施例81～83および比較例38～39を示した。

【0068】

【表12】

		実施例			比較例	
No.		81	82	83	38	39
組成 (wt%)	SiO_2	3.4	4.0	5.0	4.0	2.0
	B_2O_3	6.5	5.5	5.9	5.5	3.4
	ZnO	10.1	8.5	4.7	12.9	9.0
	Bi_2O_3	78.3	72.9	79.0	72.7	82.6
	Al_2O_3		1.2	2.5	2.4	1.8
	Li_2O					1.1
	Na_2O	1.2	0.4	2.0	1.2	
	K_2O					
	MgO					
	CaO					
	SrO		5.5			
	BaO					
	Sc_2O_3					
	Y_2O_3					
	La_2O_3	0.5	2.0			0.1
	CeO_2				0.3	
	Pr_2O_3					
	Nd_2O_3					
	Sm_2O_3					
	Eu_2O_3					
	Gd_2O_3				1.0	
	Tb_2O_3					
	Dy_2O_3					
	Ho_2O_3					
	Er_2O_3			0.9		
	Tm_2O_3					
	Yb_2O_3					
	Lu_2O_3					
Al_2O_3/SiO_2		0.0	0.3	0.5	0.6	0.9
安定性		○	○	○	△	△
作業点 (°C)		515	520	530	550	475
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)		106	104	108	92	106
強度 (MPa)		115	118	122	123	110
重量減少 (mg/cm^2)		0.3	0.3	0.4	0.2	0.5

【0069】

(表 1 2) より明らかに、さらに、使用時の熱処理において結晶が析出し難い安定なガラスを得るためには、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比 (Al_2O_3/SiO_2) が 0.5 以下あることがより好ましい。

【0070】

(表 1 3) に本発明におけるビスマス系ガラス組成物と比較するために作製した鉛ガラス組成物の比較例 40～46 を示した。

【0071】

【表 1 3】

		比較例						
No.		40	41	42	43	44	45	46
組成 (wt%)	SiO ₂	0.7	1.5	9.9	3.0	16.5	15.2	23.5
	B ₂ O ₃	16.0	7.6	12.3	9.0	3.0	8.5	2.3
	ZnO	8.1	8.9	4.5	10.0	0.5	1.2	2.4
	PbO	73.7	78.6	70.4	74.0	79.5	68.5	65.3
	Al ₂ O ₃	0.5	0.4	1.6	1.0	0.5	4.7	3.2
	Li ₂ O							
	Na ₂ O			1.3			1.9	3.3
	K ₂ O	0.7	1.9					
	MgO							
	CaO	0.3	1.1					
	SrO							
	BaO				3.0			
安定性		○	○	○	○	○	○	○
作業点 (°C)		480	480	540	490	530	630	650
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)		95	107	91	96	104	88	91
強度 (MPa)		115	111	127	118	135	130	145
重量減少 (mg/cm ²)		3.3	4.0	1.9	2.8	2.1	1.5	1.3

【0072】

(表 1 3) より明らかに、本発明のビスマス系ガラス組成物は鉛を含有することなく、作業点が 450～650°C であり、かつ熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であり、鉛ガラス組成物と同等の機械的強度を有しながら、耐水性に優れたものであることがわかる。

【0073】

なお、以上のようにして作製したガラス組成物は、使用する際には流動性などの面で非晶質であることが好ましい。しかし、用途によっては、熱処理によってガラス組成物を結晶化させて使用してもよい。

【0074】

また、これらのガラス組成物は、バルク、粉末、ファイバーまたは薄膜などの形状にして用いることができる。その他の形状にしてもよい。

【0075】

さらに、これらのガラス組成物は、ガラス組成物単独からなる材料、またはガラス組成物と他の材料との複合材料として使用することができる。

【0076】

また、これらのガラス組成物は、熱処理などによって結晶化させたり、他の材料との複合材料として使用したりすることによって、 $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲を超えた熱膨張係数を有する材料として使用することができる。

【0077】

さらに、これらのガラス組成物を使用する際の熱処理温度は $450 \sim 650^\circ\text{C}$ の作業点に限るものではなく、用途に応じて適した粘性を有する温度で使用できることは言うまでもない。

【0078】

これらのガラス組成物はセラミック、ガラスおよび金属などの各種材料の接着材料、封着材料、被覆材料、または種々の機能を有するペースト材料として、電子機器用の各種部品をはじめ、あらゆる用途において従来使用されていたガラス材料に代えて使用することができる。例えば磁気ヘッド、各種 L C R 部品、半導体パッケージ、その他の電子部品、C R T、液晶ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネルなどの表示デバイスに使用することができる。さらに照明用の管球製品、ホーロー製品および陶磁器製品などにおいても使用することができる。

【0079】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、鉛を含有することなく、耐水性に優れた低軟化点ガラス材料を提供することができ、セラミック、ガラスおよび金属などの各種材料に用いる接着材料、封着材料、被覆材料および種々の機能を有するペースト材料などに使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子機器の各種部品に使用される低軟化点ガラスとして、耐水性に優れ、しかも実質的に鉛を含有しないガラス組成物を提供する。

【解決手段】 SiO_2 を0.5～14重量%、 B_2O_3 を3～15重量%、 ZnO を4～22重量%、 Bi_2O_3 を55～90重量%、 Al_2O_3 を0～4重量%、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O から選ばれる少なくとも一種を0～5重量%、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる少なくとも一種を0～12重量%、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 から選ばれる少なくとも一種を0.1～10重量%含む組成を有することを特徴とするピスマス系ガラス組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.